

RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP6059444 (A)

Publication date: 1994-03-04

Inventor(s): MIYAMOTO HIDETOSHI; MIYASHITA SATOSHI; ISAMOTO YOSHITSUGU; MIURA TAKAO +

Applicant(s): JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD +

Classification:

- international: G03F7/004; G03F7/028; G03F7/032; G03F7/038; G03F7/075; H01L21/027; G03F7/004; G03F7/028; G03F7/032; G03F7/038; G03F7/075; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/004; G03F7/028; G03F7/032; G03F7/038; G03F7/075; H01L21/027

- European:

Application number: JP19920229442 19920806

Priority number(s): JP19920229442 19920806

Abstract of JP 6059444 (A)

PURPOSE: To provide a radiation sensitive resin compsn. having high resolution and high sensitivity, capable of forming a satisfactory resist pattern, also having such high acid resistance that the compsn. is not affected by an etching soln. and high adhesive property to a substrate and useful as a negative type photoresist. **CONSTITUTION:** This radiation sensitive resin compsn. contains novolak resin, a compd. capable of crosslinking the novolak resin, a radiation sensitive acid generating agent and at least one of epoxy resin and a silane coupling agent.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平6-59444

(43)公開日 平成6年(1994)3月4日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
G 0 3 F 7/004 5 0 3
7/028
7/032 5 0 1
7/038 5 0 5
7352-4M H 0 1 L 21/ 30 3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数1(全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-229442

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(22)出願日 平成4年(1992)8月6日

(72)発明者 宮本 秀俊

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 宮下 聰

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 勇元 喜次

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 高い解像度と高い感度を有し、且つ良好なレジストパターンを形成できるとともに、エッチング液に侵されない高い耐酸性と基板に対する高い接着性とを具備した、ネガ型ホトレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A)ノボラック樹脂、(B)前記(A)成分を架橋しうる化合物、(C)感放射線性酸発生剤、並びに(D)エポキシ樹脂およびシランカップリング剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ノボラック樹脂、(B) 前記(A)成分を架橋しうる化合物、(C) 感放射線性酸発生剤、並びに(D) エポキシ樹脂およびシランカップリング剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示装置、高集積回路等を製造するためのネガ型ホトレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、液晶表示装置、集積回路等を製造するためのリソグラフィープロセスに使用されるレジストとしては、代表的には、ノボラック樹脂とキノンジアジド化合物とを使用するポジ型レジストおよび環化ゴムとビスマジド系感光剤とを使用するネガ型レジストが、広く採用されている。しかしながら、例えば液晶表示素子を製造する場合には、基板の全面積に占める配線部分の面積の割合が小さい(レジストパターンとして残る部分が少ない)ため、ポジ型レジストはごみの影響を受けやすいという欠点がある。このため、ネガ型レジストの方が有利であるが、従来の環化ゴムとビスマジド系感光剤とを使用するネガ型レジストは、現像液が有機溶媒であるため、作業環境が悪化する問題があり、産業規模での液晶表示素子等の製造に適用するには困難が伴っていた。そこで、近年、アルカリ現像液で現像可能なネガ型レジストに対する関心が高まっている。そして、液晶表示装置、集積回路等を製造するためのリソグラフィープロセスにおいては、レジストパターンの形成後、基板表面を化学エッティング、電解エッティング等により処理し、その後、レジストパターンを剥離しているが、ネガ型レジストについても、高感度で、且つ良好なレジストパターン形状を形成できるとともに、エッティング液に侵されない高い耐酸性と基板に対する高い接着性とを具備したレジストを開発することが強く望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、新規な感放射線性樹脂組成物を提供することにあり、さらに詳しくは、高い解像度と高い感度とを有し、且つ良好なレジストパターン形状を形成しうるとともに、エッティング液に侵されない高い耐酸性と基板に対する高い接着性とを具備した、ネガ型ホトレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A) ノボラック樹脂、(B) 前記(A)成分を架橋しうる化合物、(C) 感放射線性酸発生剤、並びに(D) エポキシ樹脂およびシランカップリング剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする感放射線性

樹脂組成物により達成される。

【0005】以下、本発明を具体的に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確となるであろう。

(A) ノボラック樹脂

本発明において使用されるノボラック樹脂としては、m-クレゾールとアルデヒド類とを、または、m-クレゾールを20モル%以上、好ましくは30モル%以上含有するフェノール混合物とアルデヒド類とを、酸性触媒の存在下で重縮合することにより得られるものが好ましい。ノボラック樹脂中のm-クレゾールの共重縮合比が20モル%未満の場合、本発明の感放射線性樹脂組成物の解像度が不十分となる場合がある。

【0006】前記ノボラック樹脂を製造するために使用されるm-クレゾール以外のフェノール類(以下、「他のフェノール類」という。)としては、特に限定されるものではないが、例えばo-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を挙げることができる。これらの他のフェノール類は、単独でまたは2種以上を混合して、m-クレゾールと組合せることができる。

【0007】また、前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール等を挙げることができる。

【0008】アルデヒド類としてホルムアルデヒドを使用する場合のホルムアルデヒド発生源としては、例えばホルマリン、トリオキサン、パラホルムアルデヒドのほか、メチルヘミホルマール、エチルヘミホルマール、プロピルヘミホルマール、ブチルヘミホルマール、フェニルヘミホルマール等のヘミホルマール類を挙げができる。これらのうち、ホルマリンおよびブチルヘミホルマールが特に好ましい。

【0009】前記アルデヒド類は、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。アルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対して、0.7~3モルが好ましく、さらに好ましくは0.8~1.5モル

である。

【0010】さらに、前記酸性触媒としては、例えば塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等を挙げることができる。これらの酸性触媒の使用量は、通常、フェノール類1モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。

【0011】ノボラック樹脂を製造する際の重縮合においては、通常、水が反応媒質として使用されるが、用いられるフェノール類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不均一となる場合は、親水性溶媒を反応媒質として使用することもできる。この親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、およびテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、通常、反応原料100重量部当たり20~1,000重量部である。また重縮合温度は、反応原料の反応性に応じて適宜調節されるが、通常10~200°Cである。

【0012】ノボラック樹脂を製造する重縮合方法としては、例えばm-クレゾール、他のフェノール類、アルデヒド類、酸性触媒等の反応成分を一括して仕込んで重縮合する方法、および酸性触媒の存在下でm-クレゾール、他のフェノール類、アルデヒド類等の反応成分を徐々に添加しつつ重縮合する方法を採用することができる。

【0013】重縮合の終了後、反応系内に存在する未反応原料、酸性触媒、反応媒質等を除去するために、一般的には、反応系を130~230°Cに昇温させ、減圧下、例えば20~50mmHg程度の圧力下で揮発分を除去して、生成したノボラック樹脂を回収する。

【0014】本発明において使用するノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、通常2,000~30,000であり、好ましくは3,500~20,000である。ノボラック樹脂のMwが30,000を超えると、本発明の組成物の汎用性が低くなつて組成物溶液の調製が困難となり、また現像性も低くなる場合がある。一方、2,000未満では、分子量が低過ぎて皮膜形成能が低下する傾向にある。また、高分子量のノボラック樹脂が望ましい場合は、前記重縮合によって得られた生成物を、エチルセロソルブアセテート、ジオキサン、メタノール、酢酸エチル等の良溶媒に溶解したのち、水、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の貧溶媒を混合して、析出した樹脂を溶液層

から分離することにより、分画された高分子量ノボラック樹脂を回収すればよい。本発明の組成物においては、前記ノボラック樹脂は、単独でまたは2種以上を組合せて使用される。

【0015】さらに本発明の組成物においては、ノボラック樹脂以外のフェノール性化合物を前記（A）成分と組み合わせて使用することもでき、それにより、本発明の組成物の現像時における放射線非照射部の現像液に対する溶解性が向上される。

【0016】前記フェノール性化合物としては、例えばポリ（ヒドロキシスチレン）、ベンゼン環数が2~6のフェノール類等を挙げることができる。これらのフェノール性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0017】該ポリ（ヒドロキシスチレン）は、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン等のモノヒドロキシスチレンおよびポリヒドロキシスチレンの少なくとも1種からなる重合体である。

【0018】該ポリ（ヒドロキシスチレン）は、前記モノあるいはポリヒドロキシスチレンをラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、熱重合等によって直接重合する方法、前記モノあるいはポリヒドロキシスチレン中の水酸基をセーブチル基、アセチル基、t-ブロトキシカルボニル基、トリアルキルシリル基等で保護して重合したのち、加水分解して、これらの保護基を脱離させる方法等によって製造することができる。

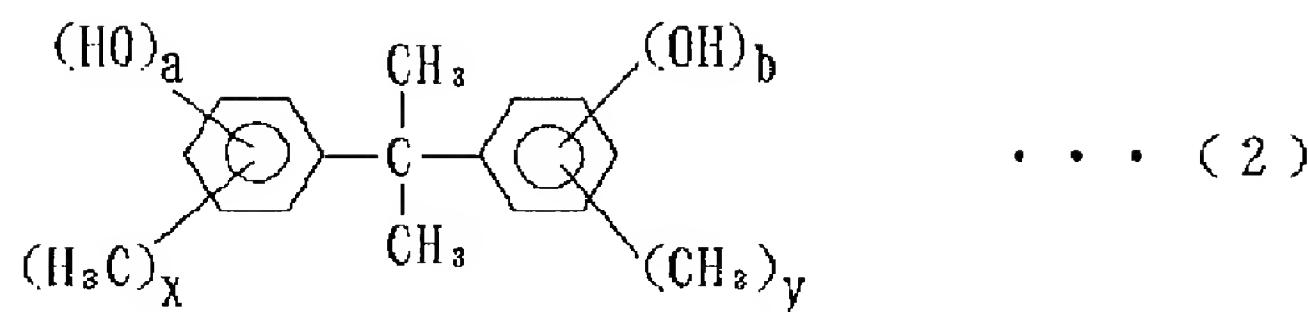
【0019】ポリ（ヒドロキシスチレン）のMwは、前記作用を有する限り特に限定されるものではないが、200~10,000が好ましく、さらに好ましくは500~8,000である。Mwが200未満では、レジストの感度が低下し、また、Mwが10,000を超えると、レジストパターンが膨潤するおそれがある。

【0020】また、該フェノール類は、炭素環あるいは複素環の、また非縮合環あるいは縮合環の芳香環に結合した水酸基を有する化合物である。このようなフェノール類は、前記作用を有する限り特に限定されるものではない。

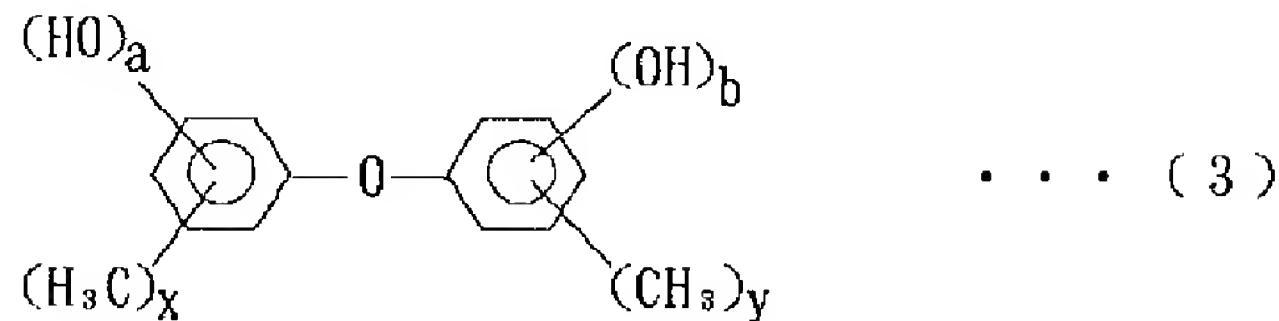
【0021】好ましいフェノール類の具体例としては、下記式（1）~（10）で表される化合物を挙げることができる。

【化1】

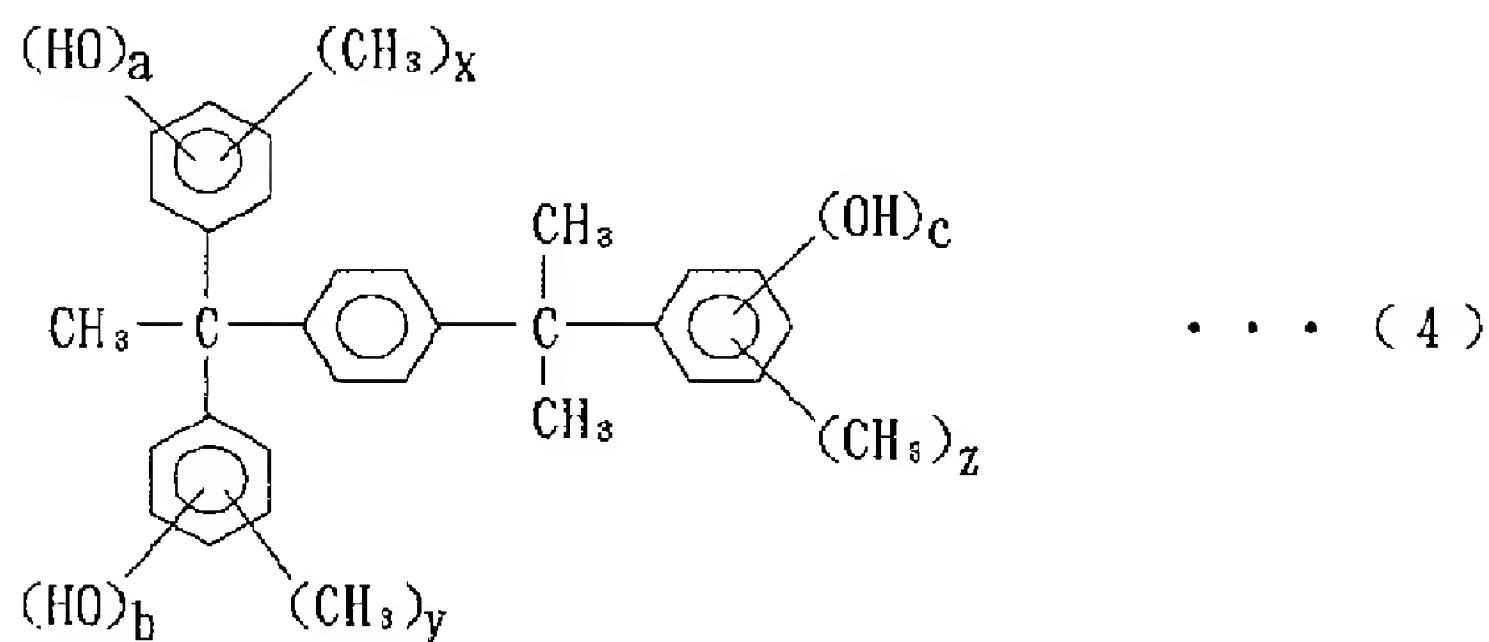
【化2】



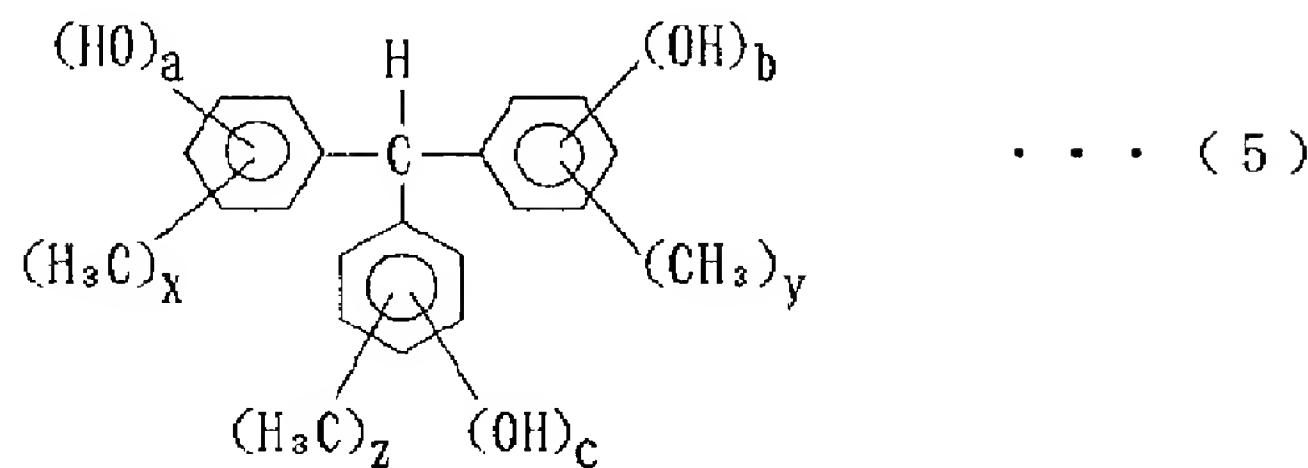
【化3】



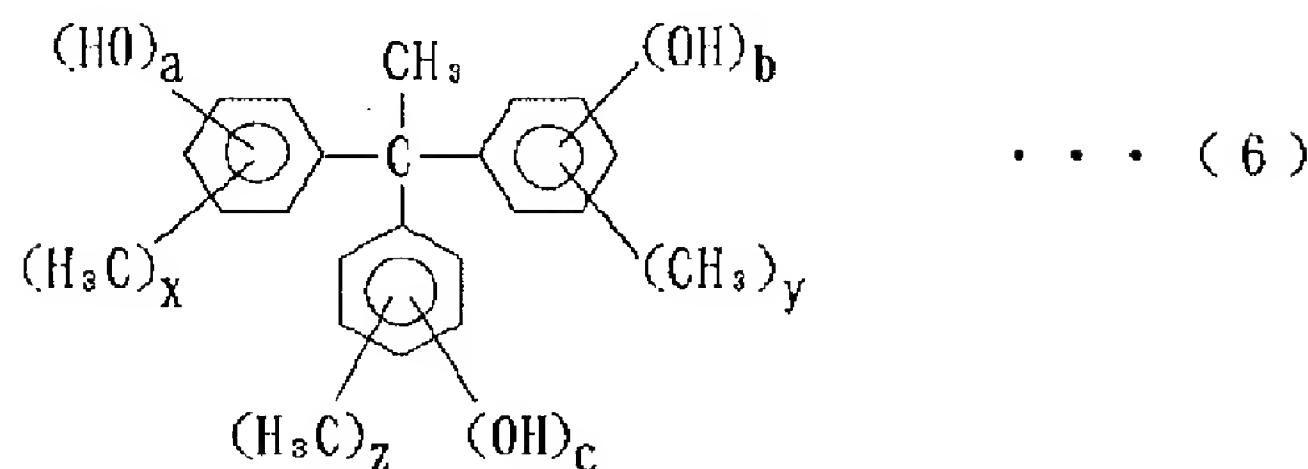
【化4】



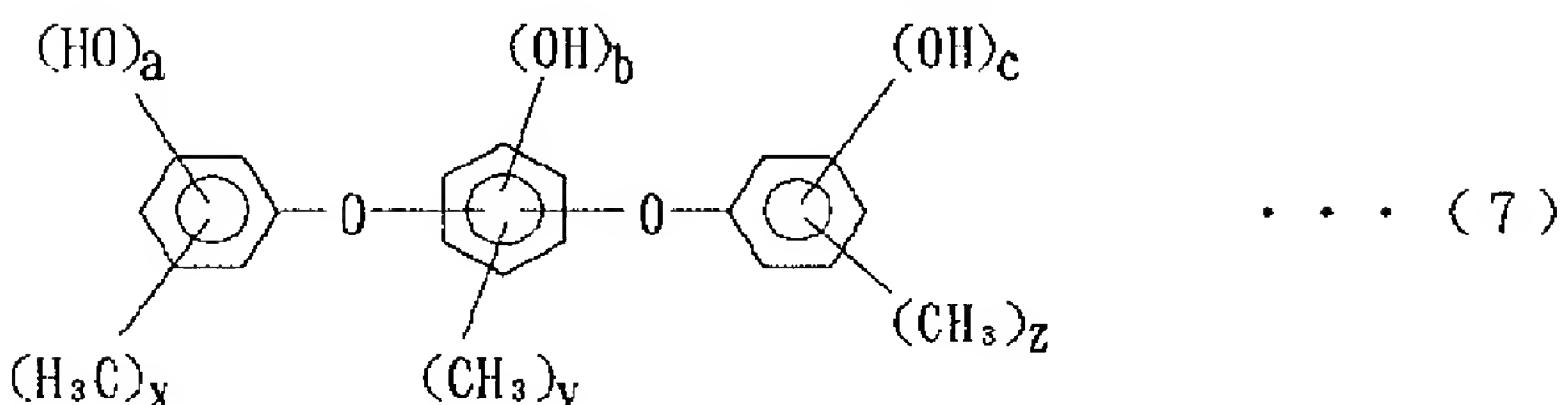
【化5】



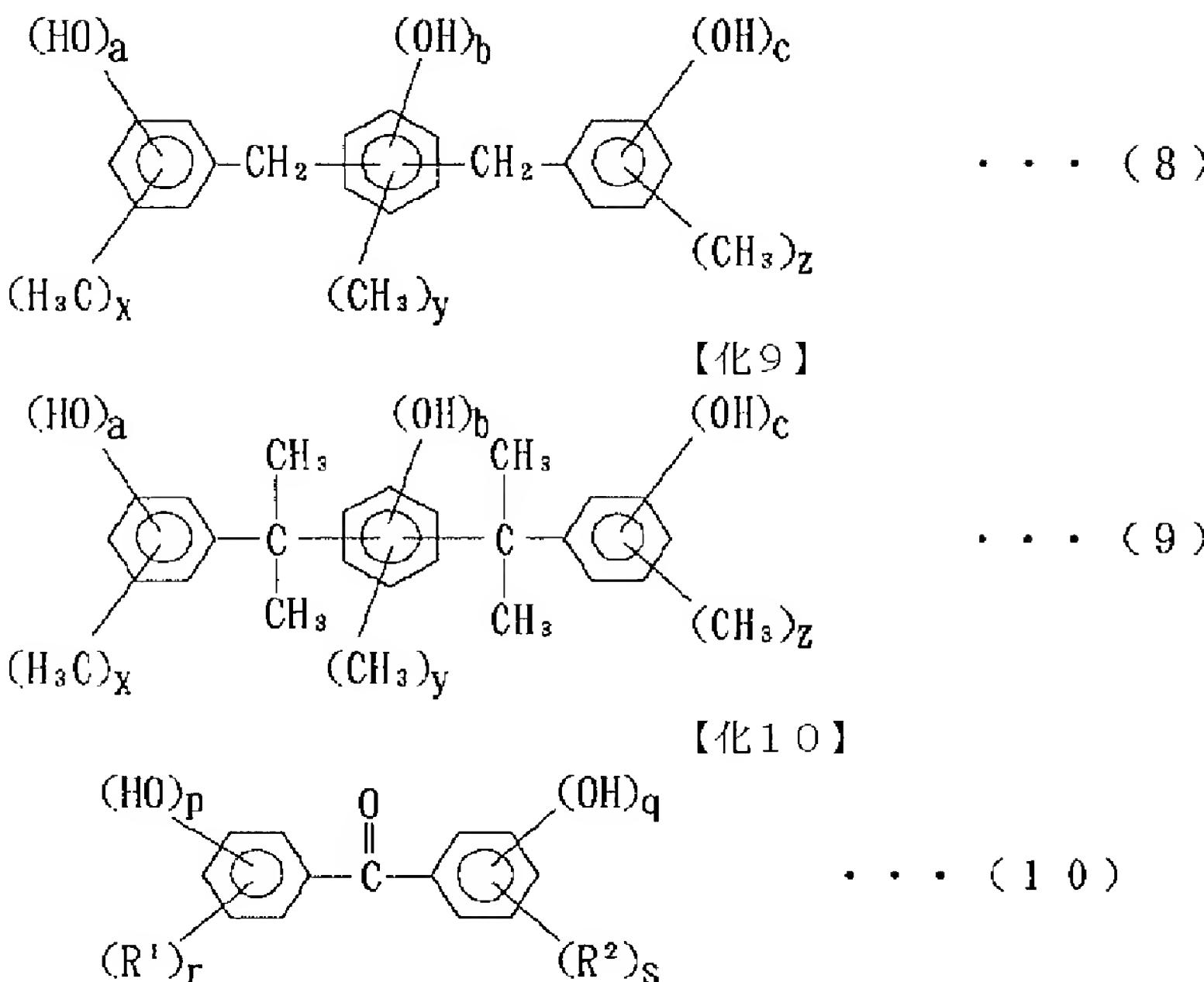
【化6】



【化7】



【化8】



〔式(1)～(10)において、a、bおよびcはそれぞれ0～3の整数であり(但し、いずれも0の場合を除く)、x、yおよびzはそれぞれ0～3の整数である。但し、(a+x)、(b+y)および(c+z)はいずれも4を超えない。また式(10)において、R¹およびR²は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基を表し、p、q、rおよびsは0～5の整数で、p+q=2～6、r+s=0～5である。〕

【0022】フェノール類のMwは、200～2,000が好ましく、さらに好ましくは200～1,000である。

【0023】本発明の組成物におけるフェノール性化合物の使用量は、(A)ノボラック樹脂100重量部当たり、好ましくは100重量部以下、さらに好ましくは50重量部以下である。フェノール性化合物の使用量が100重量部を超えると、組成物の現像時に、アルカリ現像液による膨潤が大きくなり、良好なレジストパターンを形成することが困難となるおそれがある。

【0024】(B)前記(A)成分を架橋しうる化合物
本発明において使用される前記(A)成分を架橋しうる化合物(以下、「架橋剤」という。)は、酸性触媒の存在下で加熱することにより、(A)成分と架橋反応を生起するものである。このような架橋剤としては、例えばメチロール基および/またはアルコキシメチル基を有する化合物を挙げることができる。その具体例としては、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、チオ尿素-ホルムアルデヒド樹脂、アミン-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、グアナミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

これらの架橋剤は、単独でまたは2種以上を組合せて使用される。

【0025】架橋剤の使用量は、(A)ノボラック樹脂100重量部当たり、通常、1～100重量部であり、好ましくは10～75重量部である。架橋剤の使用量が1重量部未満では、放射線照射部の硬化が十分でなく、また100重量部を超えると、解像度が低下するおそれがある。

【0026】(C)感放射線性酸発生剤

本発明において使用される感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」という。)は、放射線の照射下で酸を発生する化合物である。このような酸発生剤としては、例えばオニウム塩、ハロアルキル基含有化合物、キノンジアジド化合物、β-ケトスルホン化合物、β-スルホニルスルホン化合物、ニトロベンジルスルホネート化合物、ジニトロベンジルスルホネート化合物、スルホンエスチル化合物のほか、特に好ましくは一般式(11)で表される化合物等を挙げることができる。

【化11】



〔一般式(11)において、R³はCX₃基、置換もしくは非置換のフェニル基または置換もしくは非置換のナフチル基であり、Xはハロゲン原子で、複数存在するXは相互に同一でも異なってもよい。〕

【0027】一般式(11)で表される化合物としては、例えば2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(トリブ

ロモメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリブロモメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリブロモメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリブロモメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリブロモメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリブロモメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-フェニルビニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-フェニルビニル-4, 6-ビス(トリブロモメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニルビニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニルビニル)-4, 6-ビス(トリブロモメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシフェニルビニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシフェニルビニル)-4, 6-ビス(トリブロモメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(3-クロロ-1-フェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(3-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリブロモメチル) -1, 3, 5-トリアジン等を挙げることができる。これらの酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

【0028】酸発生剤の使用量は、(A)ノボラック樹脂100重量部当たり、通常、0.01~20重量部であり、好ましくは0.1~10重量部である。酸発生剤の使用量が0.01重量部未満では、ネガ型レジストとして使用する際のレジストパターンの形成が困難となり、また20重量部を超えると、レジストパターンが形成され難くなったり、レジストパターンの形状が悪化したりするおそれがある。

【0029】

(D) エポキシ基樹脂およびシランカップリング剤

本発明において使用される(D)成分のうち、エポキシ樹脂は、分子中にエポキシ基を有する低分子または高分子の化合物である。そのうち、分子中にフェニル基を有し、Mwが100,000未満のものが好ましい。エポキシ樹脂のMwが100,000を超えると、本発明の組成物の現像性が低下する傾向がある。

【0030】このようなエポキシ樹脂としては、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の活性水素を含有する化合物とエピクロルヒドリンとの反応によって製造される化合物を挙げることができ、より具体的には、フェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物、クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物、テトラブロモビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応生成物等を挙げができる。また、該エポキシ樹脂の市販品としては、DEN300シリーズ、同400シリーズ、同500シリーズ(ダウケミカル日本(株)製)、エピコート152、同180、同827、同828、同5050(三菱油化(株)製)等が挙げられる。

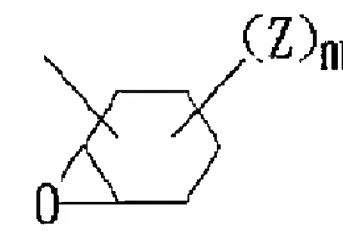
【0031】また、本発明において使用される(D)成分のうち、シランカップリング剤としては、例えば一般式(12)で表される化合物

【化12】



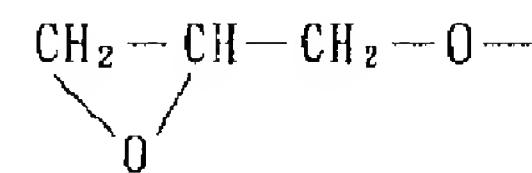
(一般式(12)において、R⁴はアルキル基であり、複数存在するR⁴は相互に同一でも異なってもよく、nは1~5の整数であり、Yは

【化13】



または

【化14】



であり、Zはアルキル基またはアルコキシ基であり、複数存在するZは相互に同一でも異なってもよく、mは0~9の整数である。ここで、R⁴は直鎖状でも分岐状でもよく、その炭素数は1~3が好ましい。R⁴の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基等が挙げられる。また、Yの具体例としては、グリシドキシ基のほか、1, 2-エポキシシクロヘキシル基、2, 3-エポキシシクロヘキシル基および3, 4-エポキシシクロヘキシル基が挙げられ、これらのエポキシシクロヘキシル基は置換基Zを含有しても含有しなくてもよい。また、Zのアルキル基およびアルコキシ基は直鎖状でも分岐状でもよく、それらの炭素数は1~3が好ましい。Zの具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i s o-プロポキシ基等が挙げられる。】および

【0032】ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルト

リクロロシラン、ビニルトリ（2-メトキシエトキシ）シラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、メチルアミノエトキシプロピルジメトキシシラン、メチルアミノエトキシプロピルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

-(1,2-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリ(iso-プロポキシ)シラン、4-(1,2-エポキシシクロヘキシル)ブチルジメトキシモノエトキシシラン、4-(1,2-エポキシシクロヘキシル)ブチルモノメトキシジエトキシシラン、4-(2,3-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、4-(2,3-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、4-(2,3-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリ(iso-プロポキシ)シラン、4-(2,3-エポキシシクロヘキシル)ブチルモノメトキシジエトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリ(iso-プロポキシ)シラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルモノメトキシジエトキシシラン、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ペンチルトリメトキシシラン、5-(1,2-エポキシシクロヘキシル)ペンチルトリエトキシシラン、5-(1,2-エポキシシクロヘキシル)ペンチルトリ(iso-プロポキシ)シラン、5-(1,2-エポキシシクロヘキシル)ペンチルジメトキシモノエトキシシラン、5-(1,2-エポキシシクロヘキシル)ペンチルモノメトキシジエトキシシラン、5-(2,3-エポキシシクロヘキシル)ペンチルトリ(iso-プロポキシ)シラン、5-(2,3-エポキシシクロヘキシル)ペンチルトリエトキシシラン、5-(2,3-エポキシシクロヘキシル)ペンチルトリメトキシシラン、5-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ペンチルモノメトキシジエトキシシラン、5-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ペンチルトリ(iso-プロポキシ)シラン、5-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ペンチルモノメトキシジエトキシシラン、5-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ペンチルトリエトキシシラン、5-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ペンチルトリ(iso-プロポキシ)シラン、5-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ペンチルモノメトキシジエトキシシラン、(4-メチル-1,2-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、(3,4-ジメ

(3-エチル-1, 2-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、3-(3-エチル-4-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、3-(3-n-プロピル-1, 2-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、3-(4-isopropyl-1, 2-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、3-(4-メトキシ-1, 2-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、3-(3, 4-ジメトキシ-1, 2-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、3-(4-エトキシ-1, 2-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、3-(4-エトキシ-4-メトキシ-1, 2-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、3-(3-n-プロポキシ-1, 2-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、3-(4-isopropyl-1, 2-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリ(*n*-プロポキシ) シラン、グリシドキシメチルトリ(isopropyl-プロポキシ) シラン、グリシドキシメチルジメトキシモノエトキシシラン、グリシドキシメチルモノメトキシジエトキシシラン、グリシドキシエチルトリメトキシシラン、2-(グリシドキシ) エチルトリメトキシシラン、2-(グリシドキシ) エチルトリエトキシシラン、2-(グリシドキシ) エチルトリ(*n*-プロポキシ) シラン、2-(グリシドキシ) エチルトリ(isopropyl-プロポキシ) シラン、2-(グリシドキシ) エチルジメトキシモノエトキシシラン、2-(グリシドキシ) エチルモノメトキシジエトキシシラン、3-(グリシドキシ) プロピルトリメトキシシラン、3-(グリシドキシ) プロピルトリエトキシシラン、3-(グリシドキシ) プロピルトリ(isopropyl-プロポキシ) シラン、3-(グリシドキシ) プロピルトリ(isopropyl-プロポキシ) シラン、3-(グリシドキシ) プロピルジメトキシモノエトキシシラン、3-(グリシドキシ) プロピルモノメトキシジエトキシシラン等を挙げることができる。

【0034】一般式(12)で表される化合物のうち、
 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシモノエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルモノメトキシジエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(1,2-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-

-(2,3-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(グリシドキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(グリシドキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-(グリシドキシ)エチルトリメトキシシラン、3-(グリシドキシ)エチルトリエトキシシラン等が好ましい。

【0035】これらのエポキシ樹脂およびシランカップリング剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

【0036】本発明において、エポキシ樹脂およびシランカップリング剤の使用量は、(A)ノボラック樹脂100重量部当たり、好ましくは0.1~30重量部であり、さらに好ましくは0.5~15重量部である。

エポキシ樹脂およびシランカップリング剤の使用量が0.1重量部未満では、液晶表示装置の製造に使用される基板、例えばガラス基板、ITO基板、 α -珪素基板、クロム基板、アルミニウム基板等に対する接着性が不十分となるおそれがあり、また、エポキシ樹脂およびシランカップリング剤の使用量が30重量部を超えると、エポキシ樹脂が多い場合には、レジストの現像性が悪化する傾向を示し、シランカップリング剤が多い場合には、エッティング液、例えば塩酸水溶液、塩酸・塩化第二鉄混合水溶液、フッ化水素水溶液、硝酸水溶液、リン酸水溶液、フッ化水素・硝酸混合水溶液、リン酸・硝酸水溶液、フッ化水素・硝酸・酢酸混合水溶液、リン酸・硝酸・酢酸水溶液等に対する耐酸性が低下する傾向を示す。

【0037】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば組成物の塗布性、ストリエーションやレジスト膜形成後の放射線照射部の現像性等を改善する作用を有する界面活性剤を挙げることができる。前記界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤、オルガノポリシロキサンポリマーであるKP341(商品名、信越化学工業(株)製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系重合体であるポリフローNo.75、No.95(商品名、共栄社油脂化学工業(株)製)のほか、フッ素系界面活性剤として、エフトップEF301、同EF302、同EF303、同EF352(商品名、新秋田化成(株)製)、メガファックスF171、同F172、同F173(商品名、大日本インキ化学工業(株)製)、フローラードFC430、同FC431(商品名、住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同

SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(商品名、旭硝子(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、(A)ノボラック樹脂100重量部当たり、通常、2重量部以下である。

【0038】また、その他の添加剤としては、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等が挙げられる。

【0039】本発明の組成物を使用してレジストパターンを形成する際には、該組成物を、必要により配合される各種添加剤とともに、例えば固形分濃度が5~50重量%となるように溶剤に溶解し、例えば孔径0.2μm程度のフィルターで済過して、組成物溶液を調製する。

【0040】前記組成物溶液の調製に用いられる溶剤としては、例えばメチルセルソルブ、エチルセルソルブ、酢酸メチルセルソルブ、酢酸エチルセルソルブ、酢酸プロピレングリコールエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールプロピルエーテル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、酢酸3-メチル-3-メトキシブチル、プロピオン酸3-メチル-3-メトキシブチル、ブタン酸3-メチル-3-メトキシブチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等を挙げることができる。

【0041】また、これらの溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、アーブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、酢酸フェニルセルソルブ等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0042】前記のようにして調製された組成物溶液は、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布し、乾燥して、レジスト膜を形成する。このレジスト膜には、微細なレジストパターンを形成するために、所定のマスクパターンを介して部分的に放射線を照射する。用いられる放射線は特に制限されるものではなく、例えば紫外線、エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線、 γ 線、分子線、プロトンビーム等の

各種放射線が、使用される(C)酸発生剤の種類に応じて用いられる。また、放射線量等の照射条件は、組成物の配合組成、各種添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0043】本発明の組成物は、放射線の照射後、加熱処理することにより、感度等をさらに向上させることができる。この加熱条件は、組成物の配合組成、各種添加剤の種類等に応じて変わるが、通常、30~200°C、好ましくは50~150°Cである。

【0044】次いで、レジスト膜は、現像液で現像することにより、レジストパターンを形成する。このための現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4,3,0]-5-ノナン等のアルカリ性化合物を、濃度が例えば1~10重量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また前記現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコールや界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合は、通常、現像後、水で洗浄し、乾燥する。

【0045】また、本発明においては、現像液として、前記組成物溶液の調製に使用される溶剤や、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類も使用することができるが、解像度の点では、前記アルカリ性水溶液の方が好ましい。

【0046】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。ここで、Mwの測定およびレジストの各種性能評価は、以下の方法により行なった。

Mw: 東ソー(株)製GPCカラム(G2000H_{XL}: 2本、G3000H_{XL}: 1本、G4000H_{XL}: 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40°Cの分析条件で、单分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ法により測定した。

【0047】感度: (株)ニコン製NSR-1505G 4D縮小投影露光機(レンズ開口数: 0.45)を用い、シリコンウエハー上に形成されたレジスト膜を、場所により露光時間を変化させて波長436nmのg線により露光したのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23°Cで60秒間現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成させたときの、2.0μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光時間(以下、「最適露光時間」という。)を、感度とした。

【0048】接着性: キヤノン(株)製紫外線露光装置(PLA501F)を用いて露光し、次いで2.4重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25°Cで60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ITO基板上にレジストパターンを形成させ、次いで130°Cのホットプレート上で120秒間焼成したのち、塩酸(16重量%)・塩化第二鉄(11重量%)混合水溶液を用いて、45°Cで10分間エッチャングを行なった。エッチャング後に残存している最小のレジストパターンの寸法により、接着性を評価した。

【0049】実施例1

m-クレゾール/p-クレゾール・ノボラック樹脂(m-クレゾールとp-クレゾールとの仕込みモル比=6:4、Mw=23,000、これを「ノボラック樹脂(A1)」という。)90g、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=4,500)10g、メラミン-ホルアルデヒド樹脂20g、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン1gおよび3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシラン5gを、3-メトキシプロピオン酸メチル360gに溶解し、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで沪過して、組成物溶液を調製した。次いで、この組成物溶液を、スピナーを用いて、半径4インチのシリコンウエハー上に、乾燥膜厚が1.2μmとなるように回転塗布し、90°Cで120秒間、ホットプレート上で予備焼成したのち、露光し、その後、130°Cのホットプレート上で120秒間焼成した。これを現像したのち、走査型電子顕微鏡で観察したところ、最適露光時間は180m秒であり、現像液によるレジストパターンの膨潤は認められなかつた。また、さらに接着性を評価するため、レジストパターンを形成したITO基板を前記方法によりエッチャングしたところ、エッチャング後に残存しているレジストパターンの最小寸法は4μmであった。

【0050】実施例2

m-クレゾール/3,5-キシレノール・ノボラック樹脂(m-クレゾールと3,5-クレゾールとの仕込みモル比=9:1、Mw=15,000、これを「ノボラック樹脂(A2)」といふ。)95g、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(4-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニルエタン5g、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂20g、2-(3-クロロ-1-フェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン2gおよび3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリ

エトキシシラン2gを2-ヒドロキシプロピオン酸メチル400gに溶解し、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで沪過して、組成物溶液を調製した。その後、この組成物溶液を、スピナーを用いて、半径4インチのシリコンウエハー上に、乾燥膜厚が1.0μmとなるように回転塗布し、90°Cで120秒間、ホットプレート上で予備焼成したのち、露光し、その後、125°Cのホットプレート上で60秒間焼成した。これを現像したのち、走査型電子顕微鏡で観察したところ、最適露光時間は80m秒であり、現像液によるレジストパターンの膨潤は認められなかった。また、さらに接着性を評価するため、レジストパターンを形成したITO基板を前記方法によりエッチングしたところ、エッチング後に残存しているレジストパターンの最小寸法は5μmであった。

【0051】実施例3

ノボラック樹脂(A1)90g、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=4,500)10g、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂20g、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン1gおよびエポキシ樹脂(三菱油化(株)製、エピコート152)2gを、3-メトキシプロピオン酸メチル360gに溶解し、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで沪過して、組成物溶液を調製した。次いで、この組成物溶液を、スピナーを用いて、半径4インチのシリコンウエハー上に、乾燥膜厚が1.2μmとなるように回転塗布し、90°Cで120秒間、ホットプレート上で予備焼成したのち、露光し、その後、115°Cのホットプレート上で120秒間焼成した。これを、現像したのち、走査型電子顕微鏡で観察したところ、最適露光時間は70m秒であり、現像液によるレジストパターンの膨潤は認められなかった。また、さらに接着性を評価するため、レジストパターンを形成したITO基板を前記方法によりエッチングしたところ、エッチング後に残存しているレジストパターンの最小寸法は3μmであった。

【0052】実施例4

ノボラック樹脂(A2)95g、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-{4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル}エタン5g、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂20g、2-(3-クロロ-1-フェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン2gおよびエポキシ樹脂(三菱油化(株)製、エピコート827)5gを2-ヒドロキシプロピオン酸エチル400gに溶解し、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで沪過して、組成物溶液を調製した。その後、この組成物溶液を、スピナーを用いて、半径4インチのシリコンウエハー

上に、乾燥膜厚が1.0μmとなるように回転塗布し、90°Cで120秒間、ホットプレート上で予備焼成したのち、露光し、その後105°Cのホットプレート上で60秒間焼成した。これを現像したのち、走査型電子顕微鏡で観察したところ、最適露光時間は100m秒であり、現像液によるレジストパターンの膨潤は認められなかった。また、さらに接着性を評価するため、レジストパターンを形成したITO基板を前記方法によりエッチングしたところ、エッチング後に残存しているレジストパターンの最小寸法は4μmであった。

【0053】比較例1

3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシランを添加しないほかは、実施例1と同様にして露光したのち、115°Cのホットプレート上で120秒間焼成した。これを、実施例1と同様に現像したところ、現像液によるレジストパターンの膨潤は認められなかったが、最適露光時間は560m秒であった。なお、この例では、実施例1と同様に130°Cのホットプレート上で120秒間予備焼成を行なうと、60秒間では現像できなかった。また、さらに実施例1と同様にして接着性を評価したところ、エッチング後に残存しているレジストパターンの最小寸法は30μmであった。

【0054】比較例2

ノボラック樹脂(A2)を使用しないで、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=12,000)100gを使用した以外は、実施例2と同様にして、感度および接着性を評価した。その結果、最適露光時間は1,060m秒であり、レジストパターンは現像液により著しく膨潤していた。また、エッチング後に残存しているレジストパターンの最小寸法は10μmであった。

【0055】比較例3

エポキシ樹脂を添加しない以外は、実施例3と同様にして、感度および接着性を評価した。その結果、現像液によるレジストパターンの膨潤は認められなかったが、最適露光時間は560m秒であった。また、エッチング後に残存しているレジストパターンの最小寸法は30μmであった。

【0056】比較例4

ノボラック樹脂(A2)を使用しないで、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=12,000)100gを使用した以外は、実施例4と同様にして、感度および接着性を評価した。その結果、最適露光時間は780m秒であり、レジストパターンは現像液により著しく膨潤していた。また、エッチング後に残存しているレジストパターンの最小寸法は8μmであった。

【0057】以上の結果を、表1(実施例1~4)および表2(比較例1~4)にまとめて示す。

【表1】

表 1

成 分 (g)		実 施 例			
		1	2	3	4
A	ノボラック樹脂(A1) (*1) ノボラック樹脂(A2) (*2)	90 —	— 95	90 —	— 95
(*3)	ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (Mw=4500) ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (Mw=12000) 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-{4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル}エタン	10 — —	— 5	10 — —	— — 5
B	メラミン-ホルムアルデヒド樹脂 グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂	20 —	— 20	20 —	— 20
C	2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン 2-(3-クロロ-1-フェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン	1 —	— 2	1 —	— 2
D	3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメチシラン 3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエチシラン エポキシ樹脂(エピコート152) エポキシ樹脂(エピコート827)	5 — — —	— 2 — —	— — 2 —	— — — 5
評 値	最適露光時間(μ秒) パターンの膨潤 パターンの最小寸法 (μm) (*4) エッティング後の膜面の荒れ	180 なし 4 なし	80 なし 5 なし	70 なし 3 なし	100 なし 4 なし

(*1) m-クレゾール/p-クレゾール・ノボラック樹脂。

(*2) m-クレゾール/3, 5-キシレノール・ノボラック樹脂。

(*3) ノボラック樹脂以外のフェノール性化合物。

(*4) エッティング後に残存したレジストパターンについて。

表 2

成 分(g)		比較例			
		1	2	3	4
A	ノボラック樹脂(A1)(*1) ノボラック樹脂(A2)(*2)	90 —	— —	90 —	— —
*3	ボリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=4500) ボリ(p-ヒドロキシスチレン)(Mw=12000) 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-{4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル}エタン	10 — —	— 100 —	10 — —	— 100 —
B	メラミン-ホルムアルデヒド樹脂 グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂	20 —	— 20	20 —	— 20
C	2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアシン 2-(3-クロロ-1-フェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアシン	1 —	— 2	1 —	— 2
D	3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシラン 3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシラン エポキシ樹脂(エピコート152) エポキシ樹脂(エピコート827)	— — — —	— 2 — —	— — — —	— — — 5
評価	最適露光時間(μ秒) パターンの膨潤 パターンの最小寸法(μm)(*4) エッティング後の膜面の荒れ	560 なし 30 あり	1060 あり 10 あり	560 なし 30 あり	780 あり 8 あり

(*1) m-クレゾール/p-クレゾール・ノボラック樹脂。

(*2) m-クレゾール/3, 5-キシレノール・ノボラック樹脂。

(*3) ノボラック樹脂以外のフェノール性化合物。

(*4) エッティング後に残存したレジストパターンについて。

【0059】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の感放射線性樹脂組成物は、高い解像度と高い感度を有し、且つ良好なレジストパターン形状を形成できるとともに、エッ

チング液に侵されない高い耐酸性と基板に対する高い接着性とを具備したネガ型ホトレジストとして有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成5年9月10日

【手続補正1】

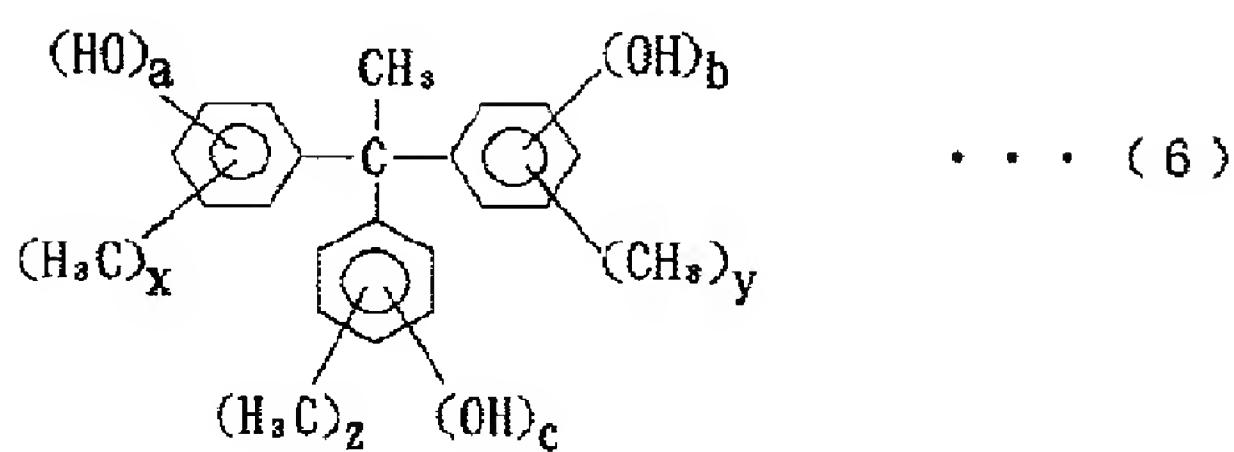
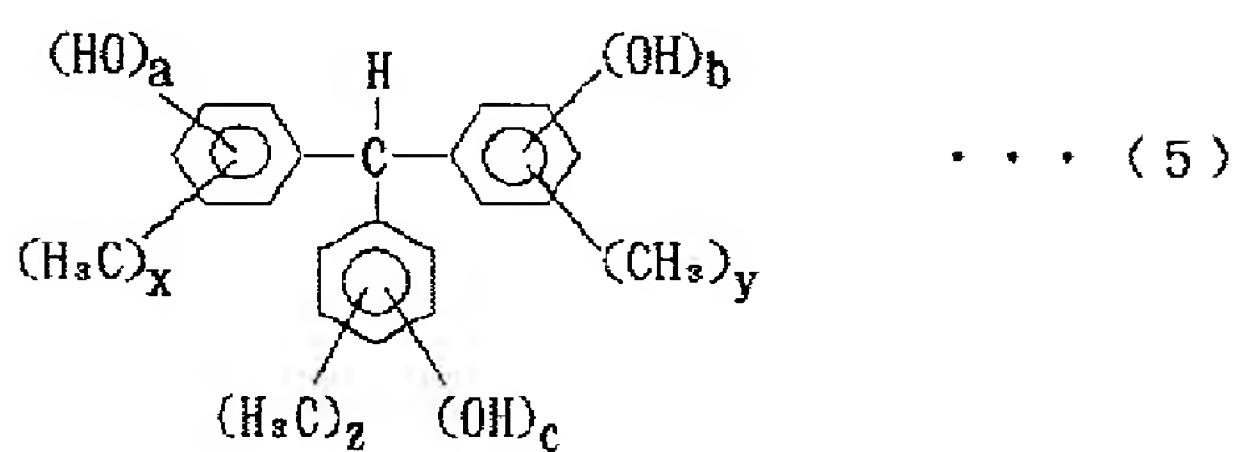
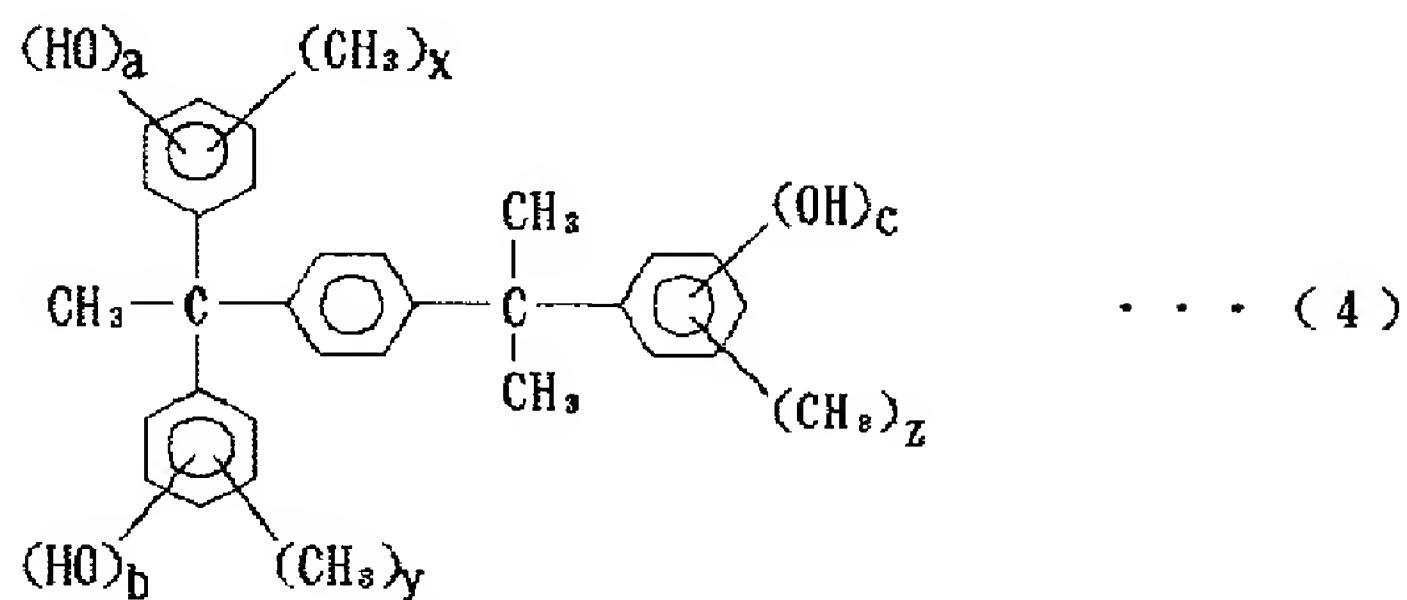
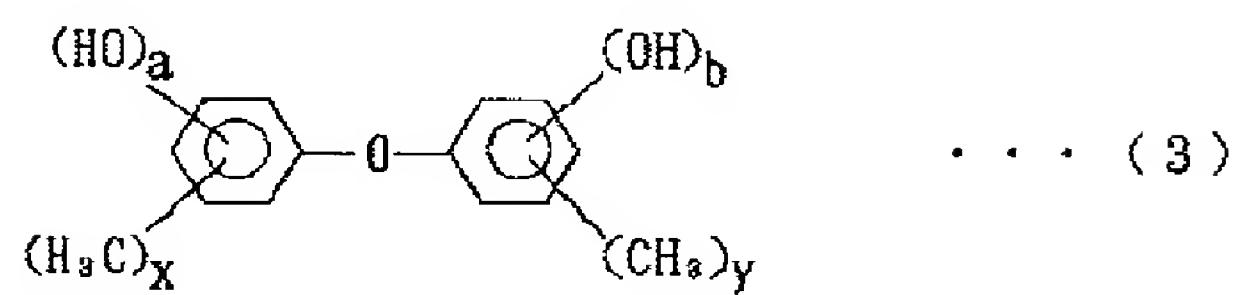
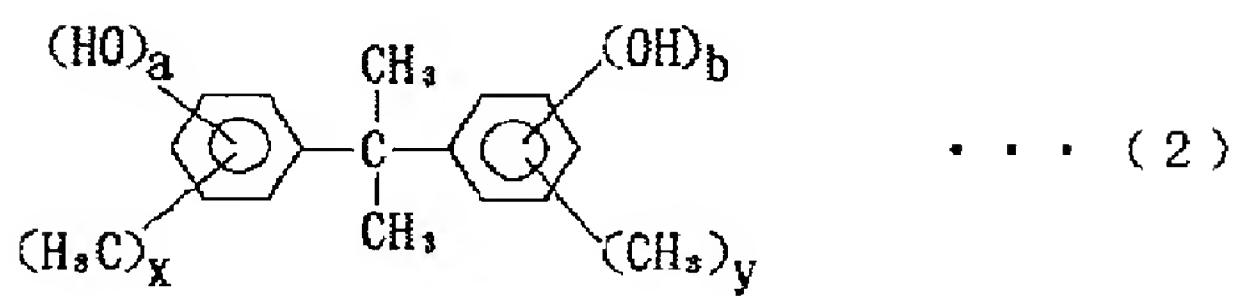
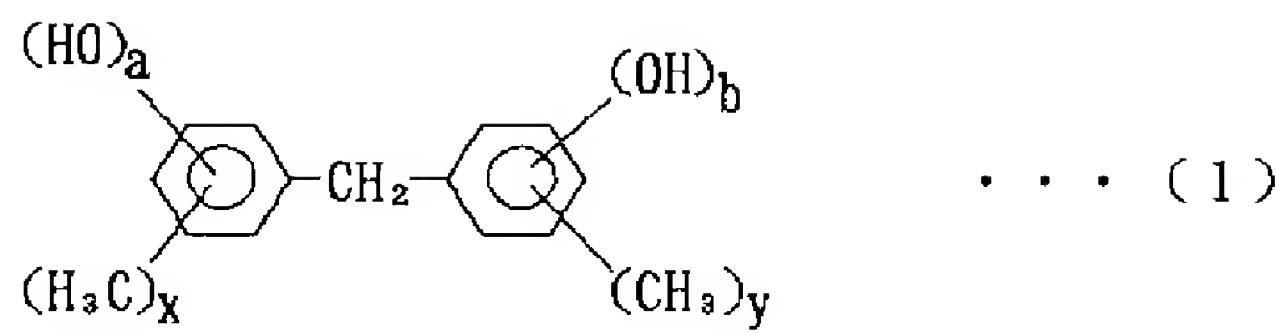
【補正対象書類名】明細書

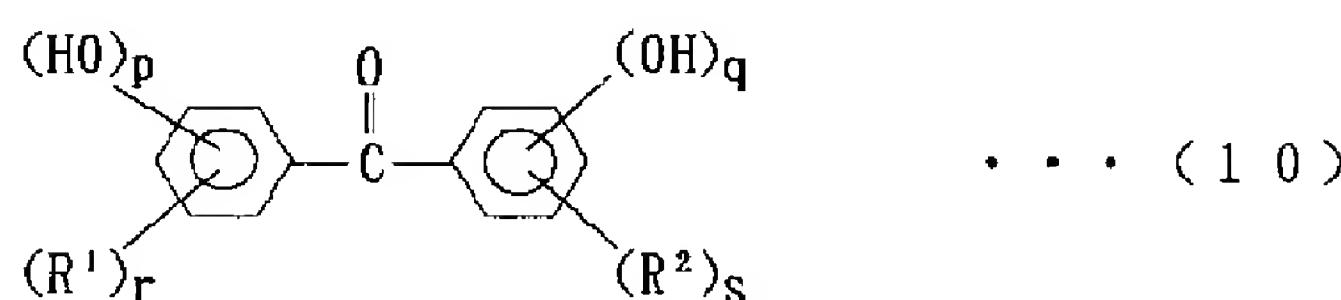
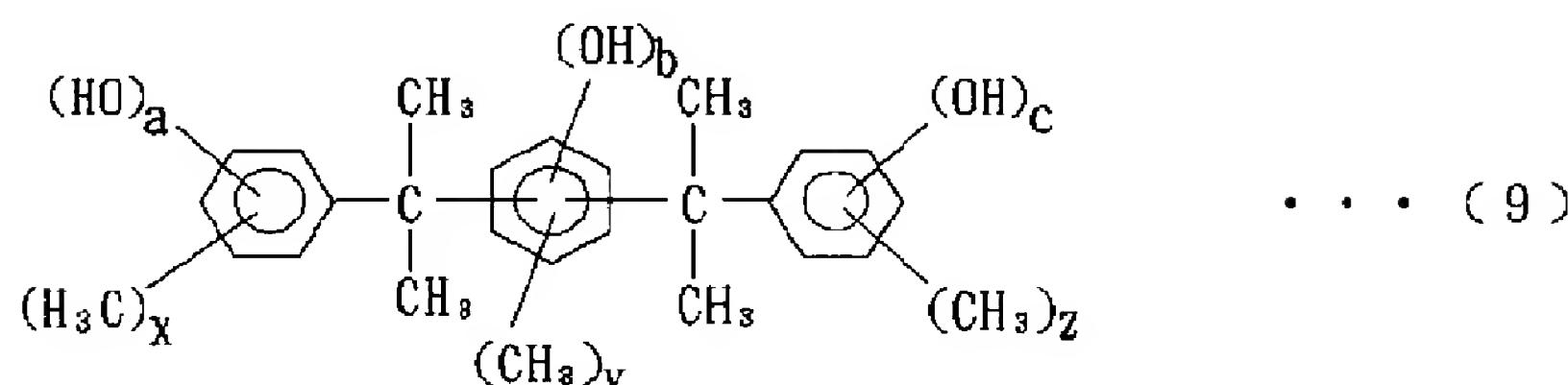
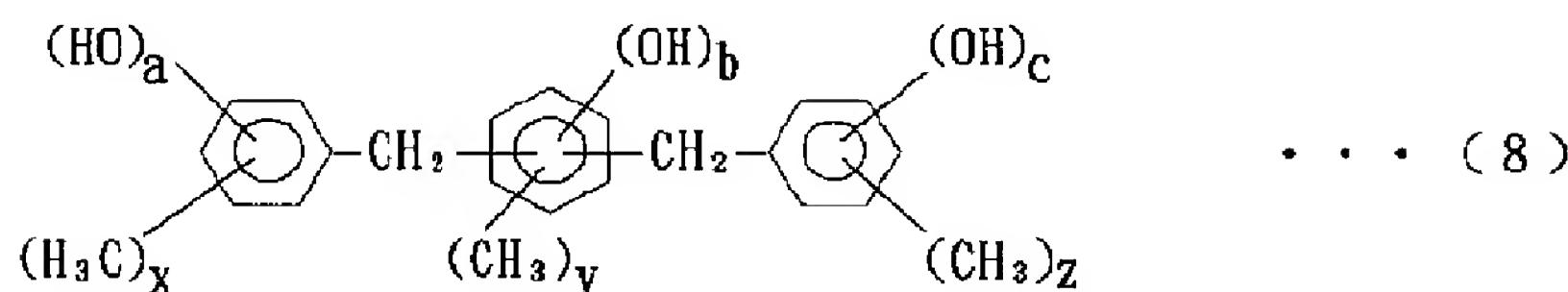
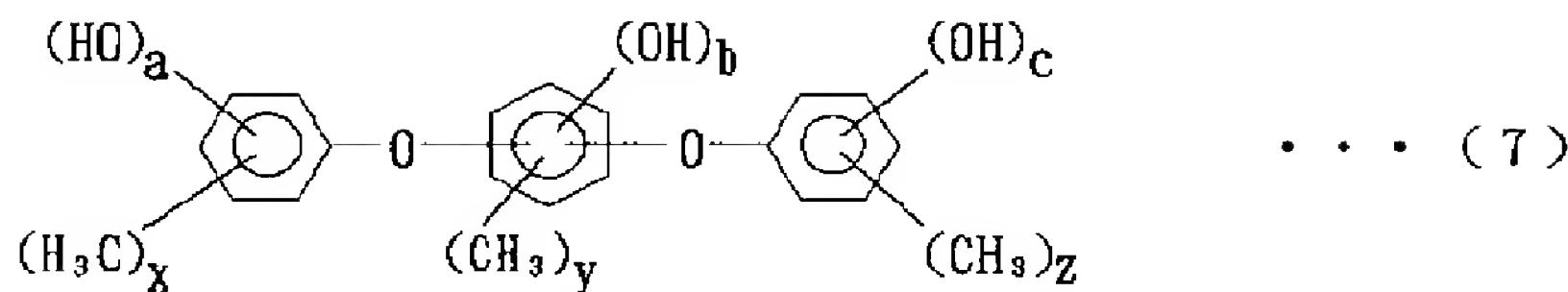
【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】好ましいフェノール類の具体例としては、下記式(1)～(10)で表される化合物を挙げることができる。





〔式(1)～(9)において、a、bおよびcはそれぞれ0～3の整数であり(但し、いずれも0の場合を除く)、x、yおよびzはそれぞれ0～3の整数である。但し、(a+x)、(b+y)および(c+z)はいずれも4を超えない。また式(10)において、R¹およびR²は同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～3のアルキル基または炭素数1～3のアルコキシ基を表し、p、q、rおよびsは0～5の整数で、p+q=2～6、r+s=0～5である。〕

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

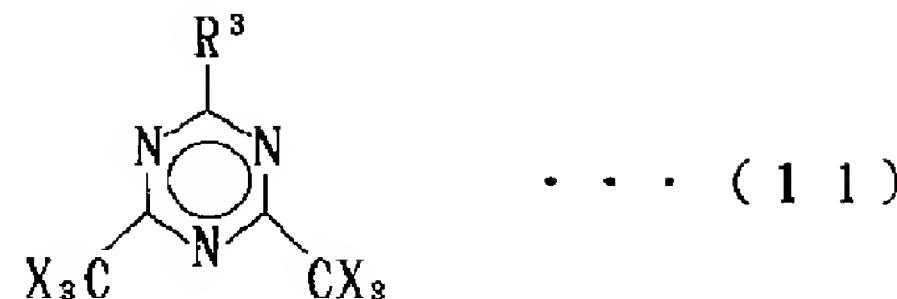
【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】(C)感放射線性酸発生剤

本発明において使用される感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」という。)は、放射線の照射下で酸を発生する化合物である。このような酸発生剤としては、例えばオニウム塩、ハロアルキル基含有化合物、キノンジアジド化合物、 β -ケトスルホン化合物、 β -スルホニルスルホン化合物、ニトロベンジルスルホネート化合物、ジニトロベンジルスルホネート化合物、スルホン酸エステル化合物のほか、特に好ましくは一般式(11)で表される化合物等を挙げることができる。



〔一般式(11)において、R³はCX₃基、置換もしくは非置換のフェニル基または置換もしくは非置換のナフチル基であり、Xはハロゲン原子で、複数存在するXは相互に同一でも異なってもよい。〕

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

(D)エポキシ樹脂およびシランカップリング剤

本発明において使用される(D)成分のうち、エポキシ樹脂は、分子中にエポキシ基を有する低分子または高分子の化合物である。そのうち、分子中にフェニル基を有し、Mwが100,000未満のものが好ましい。エポキシ樹脂のMwが100,000以上では、本発明の組成物の現像性が低下する傾向がある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】次いで、レジスト膜は、現像液で現像することにより、レジストパターンを形成する。このための現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4, 3, 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、濃度が例えば1~10重量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また前記現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコールや界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合は、通常、現像後、水で洗浄し、乾燥する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正内容】

【0050】実施例2

m-クレゾール/3, 5-キシレノール・ノボラック樹脂(m-クレゾールと3, 5-キシレノールとの仕込みモル比=9:1、Mw=15, 000、これを「ノボラック樹脂(A2)」という。)95g、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニルエタン5g、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂20g、2-(3-クロロ-1-フェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン2gおよび3-(3, 4-エボキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシラン2gを2-ヒドロキシプロピオン酸エチル400gに溶解し、孔径0.2μmのメンブレンフィルターで沪過して、組成物溶液を調製した。その後、この組成物溶液を、スピナーを用いて、半径4インチのシリコンウエハー上に、乾燥膜厚が1.0μmとなるように回転塗布し、90°Cで120秒間、ホットプレート上で予備焼成したのち、露光し、その後、125°Cのホットプレート上で60秒間焼成した。これを現像したのち、走査型電子顕微鏡で観察したところ、最適露光時間は80m秒であり、現像液によるレジストパターンの膨潤は認められなかった。また、さらに接着性を評価するため、レジストパターンを形成したITO基板を前記方法によりエッチングしたところ、エッチング後に残存しているレジストパターンの最小寸法は5μmであった。

フロントページの続き

(51) Int. C1. ⁵ G 0 3 F 7/075 H 0 1 L 21/027	識別記号 501	庁内整理番号 F I	技術表示箇所
---	-------------	---------------	--------

(72) 発明者 三浦 孝夫
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内